

PATENT

45360

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of :  
Yorimichi DAIROKU et al. :  
Serial No.: *not yet received* :  
Filed: *herewith* :  
For: PROCESS AND APPARATUS FOR :  
PRODUCTION OF WATER-ABSORBENT :  
RESIN :

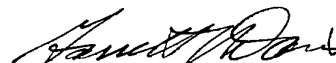
CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119, there is filed herewith a certified copy of Japanese Application No. 2002-324361, filed November 7, 2002, in accordance with the International Convention for the Protection of Industrial Property, 53 Stat. 1748, under which Applicants hereby claim priority.

Respectfully submitted,



Garrett V. Davis  
Reg. No. 32,023

Roylance, Abrams, Berdo & Goodman, L.L.P.  
1300 19<sup>th</sup> Street, N.W., Suite 600  
Washington, D.C. 20036  
(202) 659-9076

Dated: October 24, 2003

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年 1 1 月    7 日  
Date of Application:

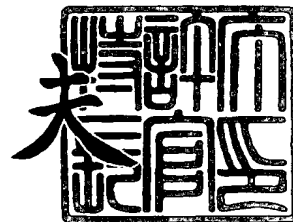
出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 3 2 4 3 6 1  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 2 - 3 2 4 3 6 1 ]

出      願      人            株 式 会 社 日 本 触 媒  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 1 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 02160JP

【提出日】 平成14年11月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 2/01

【発明の名称】 吸水性樹脂の製造方法および製造装置

【請求項の数】 5

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会  
社日本触媒内

    【氏名】 大六 頼道

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会  
社日本触媒内

    【氏名】 藤田 康弘

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会  
社日本触媒内

    【氏名】 藤野 眞一

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会  
社日本触媒内

    【氏名】 柴田 浩史

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会  
社日本触媒内

    【氏名】 埴田 賢治

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社  
社日本触媒内

**【氏名】** 入江 好夫

**【特許出願人】**

**【識別番号】** 000004628

**【氏名又は名称】** 株式会社日本触媒

**【代理人】**

**【識別番号】** 100073461

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 松本 武彦

**【手数料の表示】**

**【予納台帳番号】** 006552

**【納付金額】** 21,000円

**【提出物件の目録】**

**【物件名】** 明細書 1

**【物件名】** 図面 1

**【物件名】** 要約書 1

**【包括委任状番号】** 9712712

**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 吸水性樹脂の製造方法および製造装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

モノマー液に重合開始剤を混合し重合させて吸水性樹脂を製造する方法であって、

前記モノマー液を供給管路に連続的に供給し供給管路中で連続的に攪拌する工程(a)と、

前記攪拌状態のモノマー液の流れに前記重合開始剤を合流させて、モノマー液と重合開始剤との混合液を得る工程(b)と、

前記混合液を前記供給管路から重合装置に連続的に供給して重合反応を行わせる工程(c)と

を含む吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 2】

前記工程(a)が、前記モノマー液として、濃度 4 0 重量%以上のモノマー液を用いる

請求項 1 記載の吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 3】

前記工程(a)が、前記モノマー液として、液温が 5 0 ℃以上のモノマー液を用いる

請求項 1 または 2 に記載の吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 4】

前記工程(a)が、モノマー液の攪拌レイノルズ数が 5 0 以上になるまで攪拌する

請求項 1 ～ 3 の何れかに記載の吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 5】

前記請求項 1 ～ 4 の何れかに記載の製造方法に用いる装置であって、

前記モノマー液が連続的に供給される供給管路と、

前記供給管路の途中に配置され、前記モノマー液を連続的に攪拌する攪拌処理

部と、

前記攪拌処理部の下流側で前記供給管路に配置され、前記重合開始剤を供給し前記モノマー液と混合させる混合部と、

前記供給管路の下流に配置され、前記モノマー液と前記重合開始剤との混合液を重合反応させる重合装置と  
を備える吸水性樹脂の製造装置。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、吸水性樹脂の製造方法および製造装置に関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

吸水性樹脂は、紙オムツや生理用ナプキン、成人用失禁製品等の衛生用品、土壌用保水剤、等の各種用途に幅広く利用され、大量に生産・消費されている。

従来、これら吸水性樹脂を製造する方法としては、水溶液重合等の技術が知られており、例えば、親水性単量体を含む水溶液を攪拌により重合ゲルを碎断しながら重合する方法（特許文献 1 参照）、単量体を含む水溶液を静置重合する方法（特許文献 2 - 6 参照）等を挙げることができる。特に、静置重合を連続的に製造する場合には、例えば、エンドレスベルト上に単量体水溶液を連続的に供給し重合反応を行わせる方法が採用できる。

##### 【0003】

このような吸水性樹脂の製造方法では、ベルト上に供給された単量体水溶液と重合開始剤を混合することは実際上不可能であるため、ベルト上に供給する前の段階で、重合開始剤を単量体水溶液に混合することが必要となる。しかし、予め単量体水溶液と重合開始剤とを混合するにあたり、混合や供給に時間がかかったり、混合液の一部が配管内で滞留したりすると、ベルト上に供給される前に混合液が通過する配管内や装置内部で重合物が付着成長してしまい、配管が閉塞してしまうことも起こる。従って、単量体水溶液と重合開始剤との混合及びベルト上への供給は迅速に行う必要があり、しかも混合は十分かつ均一に行われる必要が

ある。特に、高濃度の単量体水溶液や高温の単量体水溶液と重合開始剤の混合に際しては、重合の誘導期間が短く重合も速いために困難を極める。

#### 【0 0 0 4】

例えば、一般的な液体同士の混合技術として用いられているインラインミキシングやスプレー混合などでは比較的良好な混合状態が得られるものの、ミキサー内にデッドスペースが生じやすく混合液の一部が滞留するために重合物が生成・成長してミキサーを閉塞することとなる。

そこで、連続重合における単量体水溶液と重合開始剤との混合方法を特定することで、重合による配管の閉塞防止と作業性の改善を目指した技術はいくつか提案されている。

例えば、(a) 単量体水溶液が流れる供給管中に、単量体水溶液の流速に対して特定比率の流速で重合開始剤を供給する技術（特許文献 7 参照）、(b) 駆動部分がなく複数個の噴射ノズルを有するミキシングヘッドを使用して、流体の噴射力で水溶性単量体と重合開始剤を混合する方法（特許文献 8 参照）、(c) 単量体水溶液と重合開始剤とをそれぞれ異なる供給管を通して供給して、重合機中へ排出する直前の位置で両液を合流し混合する技術（特許文献 9 参照）等が提案されている。

#### 【0 0 0 5】

##### 【特許文献 1】

特開昭 5 7 - 3 4 1 0 1 号

#### 【0 0 0 6】

##### 【特許文献 2】

特開昭 6 2 - 1 5 6 1 0 2 号

#### 【0 0 0 7】

##### 【特許文献 3】

特開平 1 - 1 2 6 3 1 0 号

#### 【0 0 0 8】

##### 【特許文献 4】

特開平 3 - 1 7 4 4 1 4 号

【0 0 0 9】

【特許文献 5】

特開平 4 - 1 7 5 3 1 9 号

【0 0 1 0】

【特許文献 6】

特開平 4 - 2 3 6 2 0 3 号

【0 0 1 1】

【特許文献 7】

特許第 2 6 7 9 2 8 0 号

【0 0 1 2】

【特許文献 8】

特開昭 5 6 - 3 2 5 1 4 号

【0 0 1 3】

【特許文献 9】

特開平 1 1 - 2 4 0 9 0 3 号

【0 0 1 4】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記した何れの従来技術も十分なものとはいえず問題点が残されている。

例えば、特許文献 7 の技術（a）のように、単量体水溶液と重合開始剤との流速を調整するだけでは、またさらに等速に近い範囲内に流速が調整されるために、重合開始剤を供給して直ぐには均一な混合状態が得られないため、最終的な製品の物性が低下してしまう。この方法で混合状態を均一とするには長い時間を要するために混合から重合機に供給するまでに長い距離、つまり長い配管が必要となる。するとその間に、重合物が生成し配管内壁に付着・成長して管内を閉塞することとなる。

【0 0 1 5】

特許文献 8 の技術（b）で使用されているミキシングヘッドでは、噴射孔付近で単量体が重合し孔を閉塞させたり、ミキシングヘッド内部空間に一部の混合液



が滞留して重合物が付着・成長して混合を妨げたり噴射孔を詰まらせる恐れがある。

特許文献9の技術(c)のように、重合機に供給する直前の位置で合流する技術では、ほぼ重合機上で混合が進行することになるので、配管内で重合物が生成することはほぼないが、均一な混合状態が得られるには程遠いものであった。

従って、本発明の課題は、吸水性樹脂を連続的に製造するに際し、単量体供給管の閉塞を起こすことなく、重合開始剤の混合が良好に行われ、最終製品の物性が良好な製造方法および製造装置を提供することにある。

#### 【0016】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明にかかる吸水性樹脂の製造方法は、モノマー液に重合開始剤を混合し重合させて吸水性樹脂を製造する方法であって、前記モノマー液を供給管路に連続的に供給し供給管路中で連続的に攪拌する工程(a)と、前記攪拌状態のモノマー液の流れに前記重合開始剤を合流させて、モノマー液と重合開始剤との混合液を得る工程(b)と、前記混合液を前記攪拌状態のまま前記供給管路から重合反応部に連続的に供給して重合反応を行わせる工程(c)とを含む。

ここで「モノマー液」とは、液状のモノマーそのものである場合、モノマーを水その他の溶媒に溶解させたモノマーの溶液である場合を含む技術概念である。

#### 【0017】

##### 【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態について詳しく説明する。

本発明で用いられるモノマー（単量体）としては重合により吸水性樹脂となりうるものであれば特に限定されないが、例えば以下に示すようなものである。ここに、単量体成分としては、（メタ）アクリル酸、（無水）マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、ビニルスルホン酸、アリルトルエンスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルエタンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルプロパンスルホン酸、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリロイルフォスフェート等の、アニオン性不飽和単量体およびその塩；メルカプタン基

含有不飽和単量体；フェノール性水酸基含有不飽和単量体；（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチル（メタ）アクリルアミド等のアミド基含有不飽和単量体；N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等のアミノ基含有不飽和単量体などが挙げられる。これら単量体は単独で用いてもよく、適宜2種類以上を混合して用いてもよいが、得られる吸水性樹脂の性能やコストの点から、アクリル酸および／またはその塩（例えば、ナトリウム、リチウム、カリウム、アンモニウム、アミン類等の塩、中でもコスト面からナトリウム塩が好ましい）を主成分として用いることが好ましい。アクリル酸および／またはその塩の使用量は全単量体成分に対して70モル%以上が好ましく、より好ましくは80モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上、特に好ましくは95モル%以上である。

#### 【0018】

重合時におけるモノマー濃度は、特に制限はないが、20重量%以上100重量%以下が好ましく、25重量%以上80重量%以下がより好ましく、さらに好ましくは30～70重量%である。20重量%未満では生産性が低い。高濃度で重合しやすい40重量%以上、さらには45重量%以上というモノマー濃度条件において、特に、本発明の優位性は明らかとなってくる。

モノマーが酸基含有単量体の場合、その中和率には特に制限はないが、衛生用品等、人体に触れる可能性のある用途では、重合後の中和を必要としないこともあわせ、40モル%以上90モル%以下が好ましく、50モル%以上80モル%以下がより好ましい。

#### 【0019】

上記重合に際しては内部架橋剤が用いられる。このような内部架橋剤としては、従来公知の内部架橋剤を用いることができる。具体的には、例えば、N，N'-メチレンビス（メタ）アクリルアミド、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチルロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、グリセリンアクリレートメタクリレート、エチレンオキサイド変性ト

リメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ポリ（メタ）アリロキシアルカン、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、1，4－ブタンジオール、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ポリエチレンイミン、グリシジル（メタ）アクリレート等、を挙げることができる。これらのうちから、反応性を考慮して、1種または2種以上を用いることができる。なかでも、2個以上の重合性不飽和基を有する化合物を必須に用いることが好ましい。これらの使用量は求める吸水性樹脂の物性により適宜決定することができるが、通常、前記モノマー成分に対して0.001～5モル%の範囲である。内部架橋剤の使用量が少なすぎるとゲル強度が低下し可溶分が増加する傾向にあり、逆に多すぎると吸収倍率が低下する傾向にある。

#### 【0020】

重合に際しては、反応系に、澱粉、澱粉誘導体、セルロース、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸（塩）、ポリアクリル酸（塩）架橋体等の親水性高分子や、次亜リン酸（塩）等の連鎖移動剤、キレート剤を添加してもよい。

本発明で使用されるモノマー液の粘度は、0.1～500mPa・s未満が好ましく、0.1～100mPa・s未満がより好ましく、さらに好ましくは0.1～50mPa・s未満である。粘度が大きすぎると攪拌操作が困難となり、重合開始剤の混合性も悪化してしまう。

#### 【0021】

通常、重合は、装置および操作の容易さ等のため常圧下で行われるが、重合系の沸騰温度を下げるために減圧にして行うのも好ましい態様である。

本発明で用いられる重合開始剤としては、特に制限はなく、重合させるモノマーの種類や重合条件などに合わせて、通常の吸水性樹脂製造において利用されているものの中から1種または2種以上選択して使用できる。例えば、熱分解型開

始剤、（例えば、過硫酸塩：過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム；過酸化物：過酸化水素、*t*-ブチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド；アゾ化合物：アゾニトリル化合物、アゾアミジン化合物、環状アゾアミジン化合物、アゾアミド化合物、アルキルアゾ化合物、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス〔2-（2-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕ジヒドロクロリド）や、光分解型開始剤（例えば、ベンゾイン誘導体、ベンジル誘導体、アセトフェノン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、アゾ化合物）等を挙げることができる。コスト、残存モノマー低減能から過硫酸塩が好ましい。また、これら重合開始剤の分解を促進する還元剤を併用し、両者を組み合わせることによりレドックス系開始剤とすることもできる。上記の還元剤としては、例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等の（重）亜硫酸（塩）、L-アスコルビン酸（塩）、第一鉄塩等の還元性金属（塩）、アミン類等が挙げられるが、特に限定されるものではない。レドックス系開始剤のように酸化性重合開始剤と還元剤を用いる場合、それぞれを本発明の方法でモノマー液に合流させてもよいし、還元剤を予めモノマー液に混合しておいてもよい。より好ましくは、光分解型開始剤と熱分解型開始剤を併用することである。

#### 【0022】

重合開始剤は、通常、溶液あるいは分散液の状態でモノマー液と混合されるが、液状であればそのままモノマー液と混合することもできる。重合開始剤の使用量はモノマー液中のモノマー成分に対して、通常、0.001重量%～2重量%、好ましくは0.01～0.5重量%の範囲である。

モノマー液の温度は、通常、10℃以上110℃以下の温度範囲である。重合開始温度が10℃未満であると、誘導期間、重合時間の延びのため生産性が低下するのみならず、吸水性樹脂の物性も低下する。本発明の方法によれば、モノマー液温が50℃以上という比較的高温でも安定して重合開始剤を混合することができる。

#### 【0023】

モノマー液は、その製造装置から直接供給配管に送り込まれたり、一旦、タン

クや貯蔵槽に蓄えてから供給配管に送り込まれたりして、連続的に供給される。

モノマー液の供給量は、希望する生産量に合うように調節される。その際、モノマー液を供給する管径とモノマー液の流速は、流体の種類と目的によって適当な範囲内に選べばよく、さらに経済的な管径となるようにすればよい。詳しくは、公知の参考書（例えば『配管工学（著者；小河内美男、工学図書株式会社）』）を参照することができる。

本発明における、連続的に供給されるモノマー液に攪拌操作を加えるための装置としては、通常の液体に対する攪拌機が使用でき、特に、モノマー液が連続的に流通する管の途中で攪拌を行うインライン構造の攪拌器が好ましい。インライン構造の攪拌器として、筒状の管内に固定あるいは回転可能な攪拌羽根を持つ小型攪拌器や、管内に長方形の板を180度ひねった形のエレメント（混合素子）を挿入して液流の輸送の中で攪拌をするスタティックミキサーなどを挙げられる。また、管内に噴射ノズル、スロート、オリフィス、邪魔板、分岐管、合流管、などを設置してモノマー液に攪拌操作を加えることもできる。

#### 【0024】

管中を連続的に流れるモノマー液に攪拌操作を加えたときの液の流動状態は、流体を入れる容器（攪拌槽）と、攪拌羽根とからなる攪拌装置で攪拌された流体の流動状態を表すのに用いられる攪拌レイノルズ数を、模式的に適応して評価することができる。このとき、攪拌操作を加えたモノマー液の攪拌レイノルズ数 $Re$ が50以上となるようにすることが好ましい。一般に、 $Re < 50$ では層流状態、 $Re > 1000$ では乱流状態と判断されている。また、 $50 < Re < 1000$ の範囲では層流状態と乱流状態が混在する遷移状態と判断されている（『化学工学便覧』改定六版、P424、化学工学会編、丸善、参照）。

#### 【0025】

重合開始剤も、調整装置からそのまま供給したり、予めタンクや貯留槽に蓄えておいた重合開始剤を必要に応じて供給したりすることができる。

重合開始剤は、モノマー液と同様に攪拌してからモノマー液と合流させてもよいが、特に攪拌操作を行うことなくモノマー液と合流させればよい。重合開始剤はモノマー液の流れに対して1箇所から合流させてもよいし、複数箇所から同時

に合流させてもよい。重合開始剤の流速や配管径もモノマー液と同様に、供給量と流体の種類等から適当なものとなるように選べばよい。

攪拌されたモノマー液に重合開始剤が合流すれば、通常の配管中を単に流れている攪拌されていないモノマー液に比べて、短時間で良好な混合状態が得られる。従って、モノマー液に重合開始剤が混合されてから短時間の間に供給管から排出して重合機に供給しても均一な混合状態が得られるため、得られる吸水性樹脂の物性は良好なものとなり、管内の閉塞も防ぐことができる。また、供給管内で完全には均一に混合されていなくても混合液が依然攪拌状態にあれば管内から排出された後の重合機中でも混合がなされやすいという理由も考えられる。モノマー液の攪拌状態および重合開始剤の性状、モノマー液の温度と重合開始剤の分解速度、誘導時間などの条件によっても異なるが、通常、合流後から排出までの管路長が1 cm以上、好ましくは5 cm以上、さらには10 cm以上あることが好ましい。誘導時間が比較的長い場合には上記管路長をより長くすることができる。

#### 【0 0 2 6】

モノマー液と重合開始剤の混合後から重合機への供給孔までの供給配管は、その途中にネジ込み継手やユニオンなどをなるべく用いないほうがよい。それらが存在することにより継ぎ手部分にデッドスペースが生じやすく重合物が成長する恐れがある。また、その配管としては、通常のステンレス鋼管を用いることもできるが、内面がフッ素樹脂コートされた鋼管や、フッ素樹脂性の配管を用いることが好ましい。

さらに、重合を中断する場合には、配管内に滞留するモノマー液を洗い流し出すために配管水洗を行うことが好ましい。そうすることで、一時停止した後再開する場合も、配管や装置が重合物で詰まってしまうことがない。

#### 【0 0 2 7】

本発明で用いる重合法としては、特に限定されるものではないが、水溶液重合が好ましく、具体的には、単量体水溶液を静置状態で重合する静置重合法、攪拌装置内で重合する攪拌重合法、などである。本発明で用いる製造装置としては、上記方法で得られた連続的に供給されるモノマー液と重合開始剤の混合液を、連

続的に重合することができる装置であれば特に限定されるものではないが、通常の吸水性樹脂の製造で用いられるような連続ベルト重合機や連続攪拌重合機が採用でき、攪拌重合機の場合、一軸攪拌機でも可能であるが、連続ニーダーなどの複数攪拌軸を持つ攪拌機が好ましく用いられる。

#### 【 0 0 2 8 】

連続ベルト重合装置に関しては、特開 2 0 0 0 - 3 4 3 0 5 号、特開平 1 1 - 2 2 8 6 0 4 号、特開昭 6 2 - 1 5 6 1 0 2 号などに記載された技術が適用できる。

本発明の製造方法によれば、重合が起こりやすい高温のモノマー液や高濃度のモノマー液に対しても、重合開始剤を混合するにあたり配管が閉塞することなく良好な混合状態が実現できるために、特にこのような重合条件での適用に有用である。例えば、特開 2 0 0 2 - 2 1 2 2 0 4 号記載の高温高濃度重合技術の連続化に適用されうる。この場合の好ましい重合装置としては、前述の方法で得られたモノマー液と重合開始剤の混合液が供給されるエンドレスベルト式連続重合装置であって、ベルトがフッ素樹脂製または表面がフッ素樹脂コーティングされ、ベルト装置が加熱ないし保温され、蒸発水ないし蒸発モノマー液を回収再利用するシステムを有するものである。また、ベルトはモノマー混合液の逆流防止のために水平ないしモノマー混合液供給部が低くなっており、重合ゲルがベルト上から排出されてからモノマー混合液供給孔までの間にベルト洗浄工程が設置されたものが望ましい。

#### 【 0 0 2 9 】

前記した連続ベルト重合では、帯状に連続した吸水性樹脂の重合ゲルが得られる。重合ゲルはそのままでも使用することもできるし、細かく粉砕して使用することもできる。通常は、重合ゲルをさらに乾燥・粉砕して粒子状吸水性樹脂とし、吸水性樹脂粒子はさらに表面架橋処理されたり、造粒されたりして吸水性樹脂製品として使用される。重合ゲルの粉砕や乾燥、および表面架橋処理は公知の技術を採用すればよい。

図 1 は、モノマー液と重合開始剤との混合工程に関わる装置の構造を模式的に示している。モノマー液 2 0 が流れる供給配管 1 0 の途中に、攪拌装置 1 2 が設

置されている。攪拌装置 12 よりも下流側で、供給配管 10 には、重合開始剤 30 の供給配管 14 が合流している。重合開始剤 30 の供給配管 14 は、モノマー液 20 の供給配管 10 の外周から管内部に入ってから下流側に向かって屈曲して下流方向に向かって開口している。開口部の管内での位置は中心部から外周部のどこでもかまわないが、外周部に近い方が好ましい。例えば、管径 8 mm のモノマー液の供給配管 10 に、管径 0.5 mm の重合開始剤供給配管 14 が合流する。

### 【0030】

攪拌装置 12 の上流では、モノマー液 20 は、いわゆる層流状態にあるとみなせる。図 1 の (a) は、供給配管 10 の直径断面における流速分布を示し、層流状態では、中心軸から管内壁に向かって滑らかな速度勾配が生じている。

攪拌装置 12 としては、エレメントがスパイラル状になったスタティックミキサー〔(株)ノリタケカンパニー製〕が使用できる。攪拌装置 12 を通過するモノマー液は、攪拌羽根やエレメントにより渦流を生成し、いわゆる乱流状態化される。このときのモノマー液 20 の流速分布は、図 1 の (b) に示すように、管内壁に近い一部を除いて管径方向にほぼ均一化され、層流状態のような不均一な流速分布は示さないと考えられる。なお、攪拌され渦流となったモノマー液 20 は、供給配管 10 を下流側に移動するにつれて、層流状態に戻っていく。そこで、少なくとも重合開始剤 30 の供給配管 14 が合流する地点では、モノマー液 20 が混合に必要な渦流を保っていることが必要となるので、攪拌装置 12 になるべく近い位置で重合開始剤 30 を合流させることも有効である。

### 【0031】

また、攪拌され渦流となったモノマー液 20 が、供給配管 10 を下流側に移動するにつれ層流状態に戻っていく傾向は、モノマー液の粘度が高いと強くなるので、モノマー液は低粘度流体である方が好ましい。

図 2 は、本発明の製造装置に関するブロック工程図を示している。図 3 は、図 1 の混合工程を含む、本発明に関する吸水性樹脂の製造装置構成の一例を模式的に示したものである。

図 3 に示すように、図 1 に示した供給配管 10 の上流側に、モノマー液 20 の



供給機構を備えている。まず、NaOH（水酸化ナトリウム）水溶液が貯留されたタンク50、AA（アクリル酸）が貯留されたタンク60を備える。タンク50と60はそれぞれポンプ54と64を経て分散機56につながっている。ポンプ64と分散機56の間で、架橋剤液（例えばPEGDA（ポリエチレングリコールジアクリレート）、水、その他の添加剤（例えばキレート剤や光開始剤）等が供給される。水は、タンク60に予め所定量を入れておきアクリル酸水溶液として使用してもよいし、ポンプ54とモノマー分散機56の間に供給してもよい。好ましくはアクリル酸が引火点を持たない程度の水溶液濃度となって分散機56に供給されている状態であり、約60重量%以下のアクリル酸水溶液とすることである。こうすることで、火災や爆発の危険性が低下し、装置や構造物に対する特別な危険性対策を低減することができ、コスト的にも優位となる。また、NaOH水溶液、AAや水は、その一部または全部が必要に応じて窒素等で置換されておいてもよい。

#### 【0032】

分散機56では、NaOH水溶液、AAおよびPEGDA等が均一に中和・混合されてモノマー液20となる。この段階では重合してゲル化する恐れはほとんどないので、通常の分散機56で十分に混合を行い、均一組成のモノマー液20を得ることができる。次いでモノマー液20は、分散機56から攪拌装置12の間でコンデンサーやヒーターで所定温度に調節される。あるいは、分散機56に温度調節用のジャケットなどが装着されていれば、分散機後のコンデンサーやヒーターを設置する必要はなくなる。また、分散機56に供給されるNaOH水溶液やAA等を予め温度調節しておくことでモノマー液20の温度調整もある程度は達成される。

#### 【0033】

モノマー液20は、攪拌装置12によって渦流とされた後、配管14から重合開始剤30（例えば過硫酸ナトリウム水溶液）を合流させる。合流部分の詳細な構造は図1に示すとおりである。本発明においては、重合開始剤30が混合された後の供給配管10には特別な攪拌装置を設置する必要はない。分散機56を出たモノマー液20は、分散機56による攪拌混合によって渦流となっている場合

があり、その場合にはここに重合開始剤 30 を合流させて分散機 56 を攪拌装置 12 としても併用することができる。

供給配管 10 の下流側の供給孔（排出口）は、重合装置を構成するベルトコンベア 70 の上方に設置されている。混合液 40 は、ベルトコンベア上に吐出され、ベルト上で重合が進行して帯状の吸水性樹脂の重合ゲル 42 が形成される。なお、供給配管 10 から吐出される混合液 40 は重合開始剤 30 の混合が均一になっていれば、渦流を維持していても層流状態に戻っていてもかまわない。仮に、混合液 40 の混合状態が少し悪い場合でも、ベルト上で混合が直ぐに均一になる程度に、渦流が維持されていればよい。

#### 【0034】

重合を一時停止する場合に、アクリル酸が通過する経路全体を水洗することができるように、水を配管に供給することができる。

帯状の重合ゲル 42 は、そのまま使用したり、粉碎や乾燥を行ったりして吸水性樹脂粒子にして使用することができる。

#### 【0035】

##### 【実施例】

以下に実施例と比較例によりさらに詳細に本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお例中、特にことわりのない限り「部」は「重量部」を表し、測定温度は  $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$  程度の範囲である。

なお、吸水性樹脂の吸水性能および攪拌モノマーの流動状態の計算は以下のようにして測定した。

##### 〔無荷重下吸収倍率（GV）の測定〕

吸水性樹脂約 0.2 g を量り取り、不織布製の袋（60 mm×60 mm）に均一に入れ、0.9 重量%塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）中に浸漬した。30 分後に袋を引き上げ、遠心分離器を用いて  $250 \times 9.81 \text{ m/s}^2$ （250 G）で3分間水切りを行った後、袋の重量  $W1$ （g）を測定した。同様の操作を、吸水性樹脂を用いないで行い、そのときの重量  $W0$ （g）を測定した。そして、これら重量  $W1$ 、 $W0$  から、次式、

$$GV \text{ (g/g)} = [(W1 - W0) / \text{吸水性樹脂の重量}] - 1 \quad \cdots (1)$$

に従ってGV（無荷重下吸収倍率）を算出した。

### 【0036】

#### 〔可溶分量の測定〕

250ml 容量の蓋付きプラスチック容器に0.9重量%NaCl水溶液（生理食塩水）の184.3gを量り取り、その水溶液中に吸水性樹脂1.00gを加え16時間攪拌することにより樹脂中の可溶分を抽出した。この抽出液を濾紙を用いて濾過することにより得られた濾液の50.0gを量り取り測定溶液とした。はじめに生理食塩水だけを、まず、0.1NのNaOH水溶液でpH10まで滴定を行い、その後、0.1NのHCl水溶液でpH2.7まで滴定して空滴定量（〔bNaOH〕ml、〔bHCl〕ml）を得た。同様の滴定操作を測定溶液についても行うことにより滴定量（〔NaOH〕ml、〔HCl〕ml）を求めた。例えば、アクリル酸とそのナトリウム塩からなる吸水性樹脂の場合、その単量体としての重量平均分子量Mwと上記操作により得られた滴定量をもとに、吸水性樹脂中の可溶分量を以下の計算式により算出した。

### 【0037】

可溶分（重量%）＝

$$\begin{aligned} & 0.1 \times Mw \times 184.3 \times 100 \times \\ & \left( \left[ \text{HCl} \right] - \left[ \text{bHCl} \right] \right) / 1000 / 1.0 / 50.0 \\ & \dots (2) \end{aligned}$$

ただし、

Mw＝

$$\begin{aligned} & 72.06 \times (1 - \text{中和率} / 100) + 94.04 \times \text{中和率} / 100 \\ & \dots (3) \end{aligned}$$

中和率（mol%）＝

$$\begin{aligned} & \left[ 1 - \left( \left[ \text{NaOH} \right] - \left[ \text{bNaOH} \right] \right) / \right. \\ & \left. \left( \left[ \text{HCl} \right] - \left[ \text{bHCl} \right] \right) \right] \times 100 \quad \dots (4) \end{aligned}$$

#### 〔残存モノマーの測定〕

脱イオン水1000gに吸水性樹脂0.5gを加え、攪拌下で2時間抽出した後、濾紙を用いて膨潤ゲル化した吸水性樹脂を濾別し、濾液中の残存モノマー量

を液体クロマトグラフィーで分析した。一方、既知濃度のモノマー標準溶液を同様にして分析して得た検量線を外部標準とし、濾液の希釈倍率を考慮して、吸水性樹脂中の残存モノマー量を求めた。

### 【0038】

〔攪拌レイノルズ数  $Re$  の算出〕

管中を連続的に流れるモノマー液に攪拌操作を加えたときの液の流動状態を、流体を入れる容器（攪拌槽）と、攪拌羽根とからなる攪拌装置で攪拌された流体の流動状態を表すのに用いられる攪拌レイノルズ数を、模式的に適応して算出し評価を行う。

計算例 1)

長方形の板を右あるいは左方向に  $n$  回ひねった（1 回ひねりで 180 度回転）エレメントの長さが  $l$  (m)、直径（管径）が  $d$  (m) のエレメントを有するスタティックミキサーを用い、平均流速  $u$  (m/s) で流れる密度  $\rho$  (kg/m<sup>3</sup>)、粘度  $\mu$  (Pa·s)、のモノマー液を攪拌した場合の攪拌レイノルズ数は以下の計算式により算出する。

### 【0039】

$$Re = u \times 0.5 \times n / l \times d^2 \times \rho / \mu \quad \cdots (5)$$

計算例 2)

管の途中に置かれた翼径  $d$  m の攪拌翼を有する小型攪拌機を用い、毎秒  $n$  回転で粘度  $\mu$  (Pa·s)、密度  $\rho$  (kg/m<sup>3</sup>) のモノマー液を攪拌した場合の攪拌レイノルズ数は以下の計算式により算出する。

$$Re = n \times d^2 \times \rho / \mu \quad \cdots (6)$$

〔実施例 1〕

図 3 に示す装置を用いて、吸水性樹脂の製造を行う。

### 【0040】

48.5 重量%の水酸化ナトリウム水溶液が 5.83 g/s、アクリル酸が 7.24 g/s、30 重量%ポリエチレングリコールジアクリレート（平均分子量 487）水溶液 (I) が 0.0287 g/s、20 重量%アクリル酸水溶液の 97.4 重量部に 2-ヒドロキシメチル-2-メチルプロピオフェノンの 0.98

9重量部、45重量%ジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウム水溶液の1.08重量部を溶解した溶液(II)が0.0893 g/s、水が3.32 g/sの流量となるように設定して、図3に示す装置を用いてモノマー液20を作成した。このモノマー液20の温度は約95℃で安定していた。

#### 【0041】

モノマー液20は、管径6mmの配管に長さ18.6mm、直径6mmで1.5回転のひねりが加わったエレメントを挿入しスタティックミキサーとした攪拌装置で攪拌された後、エレメント最後部から下流側へ約3cmの位置で重合開始剤である2重量%過硫酸ナトリウム水溶液を0.151 g/sの流量で合流させて、混合液40とした。このときの攪拌レイノルズ数は2280と計算される( $\rho = 1160$ 、 $\mu = 0.001$ )。混合液40は、長さ3.8m、幅60cmの表面がフッ素樹脂コーティングされたエンドレスベルトを有し、ベルト上からUVランプが設置され、底面および周囲が約100℃に加熱・保温され、中央部に蒸発水を回収するための吸気配管が設置されたベルト重合装置70に供給され、連続的に重合を行い、帯状の重合ゲルを得た。なお、重合開始剤を合流させてから重合機への吐出口までの管路長は30cmであった。さらに、表面温度が約70℃の帯状の重合ゲルを連続的にミートチョッパーで粉砕し、180℃で熱風乾燥を行い乾燥物とした後、ロールミルで粉砕して粒子状の吸水性樹脂(1)を得た。篩を用いて吸水性樹脂粒子(1)の300 $\mu$ mから600 $\mu$ mの範囲にある粒子を分級してその物性を測定した。結果を表1に示す。

#### 〔比較例1〕

実施例1において、攪拌装置であるスタティックミキサーを設置しない供給配管10を用いて、攪拌されていないモノマー液20に重合開始剤30を合流させた以外は、実施例1と同様の工程で、吸水性樹脂粒子(2)を得た。吸水性樹脂粒子(2)の300 $\mu$ mから600 $\mu$ mの範囲にある粒子を分級してその物性を測定し結果を表1に示す。

#### 〔比較例2〕

実施例1において、比較例1と同様に攪拌装置12を設置せずにモノマー液20と重合開始剤30を合流させるが、合流部の下流側にスタティックミキサーを

装着した供給配管 1 0 を用いて混合処理を行った以外は、実施例 1 と同様の工程で実験を行った。

#### 【 0 0 4 2 】

【表 1】

	G V	可溶分	残存モノマー
	g / g	重量%	p p m
吸水性樹脂 ( 1 )	3 4	1 2	7 8 0
吸水性樹脂 ( 2 )	4 0	2 0	5 4 1 0

#### 【 0 0 4 3 】

##### 〔評価〕

( 1 ) 表 1 からわかるように、攪拌処理を行った実施例 1 では、良好な品質性能の吸水性樹脂が得られた。また、連続稼動を長時間行っても、問題は発生しなかった。

( 2 ) 攪拌処理を行わない比較例 1 では、連続稼動を長時間行っても問題は発生しなかったものの、表 1 から明らかなように、得られる吸水性樹脂の品質が低下し、G V と可溶分の関係が悪く、残存モノマーも多いものとなった。

( 3 ) 比較例 2 では、実験開始直後から徐々に供給配管の圧力が上昇して、約 2 5 分後には、重合装置への混合液 4 0 の供給ができなくなった。装置を分解して点検したところ、スタティックミキサー内とその前後の配管部分が重合物で詰まっていた。

#### 【 0 0 4 4 】

##### 【発明の効果】

本発明にかかる吸水性樹脂の製造方法は、管内を流れるモノマー液の流れを攪拌された状態にして重合開始剤を供給するので、モノマー液に重合開始剤が合流した段階で速やかに混合が進行する。攪拌せずに重合開始剤を均一に混合する場

合のような、合流後に長い距離および時間をかけて混合を進行させる必要がない。重合開始剤の合流後に攪拌装置で混合を行う場合に起こるような、攪拌混合操作の間に重合物が生成したり、生成した重合物が配管内や装置内に固着したりすることが防止できるため、モノマー液に重合開始剤が合流した後直ぐに、重合装置に供給しても混合が不均一になることがない。

#### 【 0 0 4 5 】

その結果、吸水性樹脂の製造を安定して能率的に行え、得られる吸水性樹脂の品質も良好なものとできる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の実施形態を表す製造工程の模式的断面図

【図 2】 製造工程のブロック図

【図 3】 吸水性樹脂の製造装置を示す全体構造図

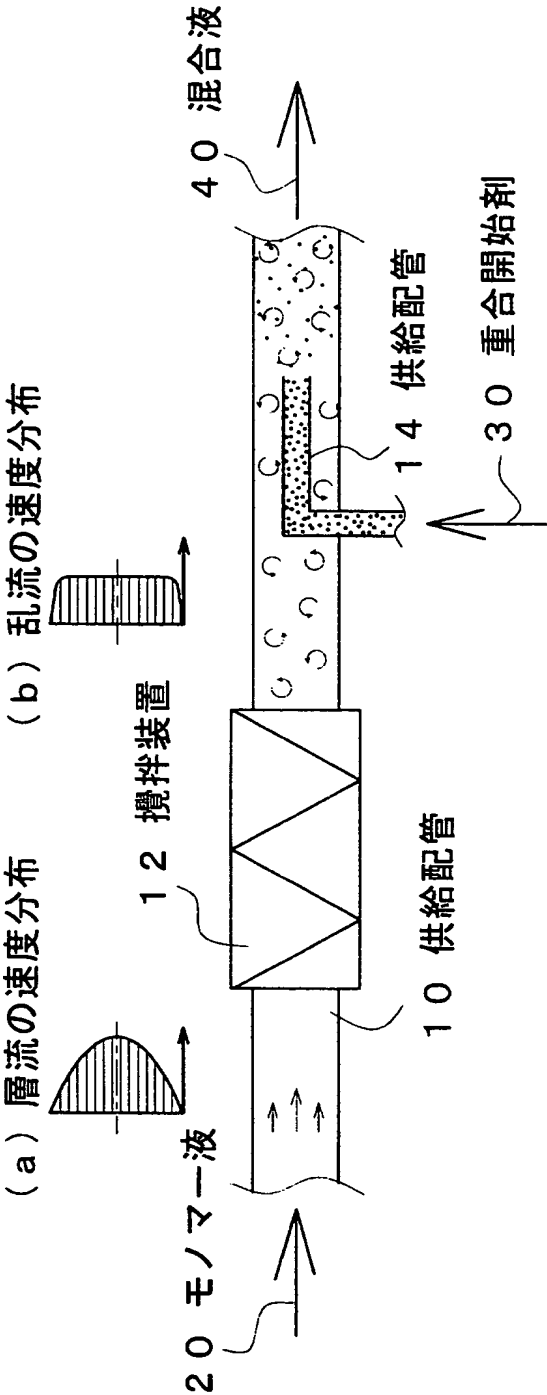
#### 【符号の説明】

- 1 0 供給配管
- 1 2 攪拌装置
- 1 4 合流配管
- 2 0 モノマー液
- 3 0 重合開始剤
- 4 0 混合液

【書類名】

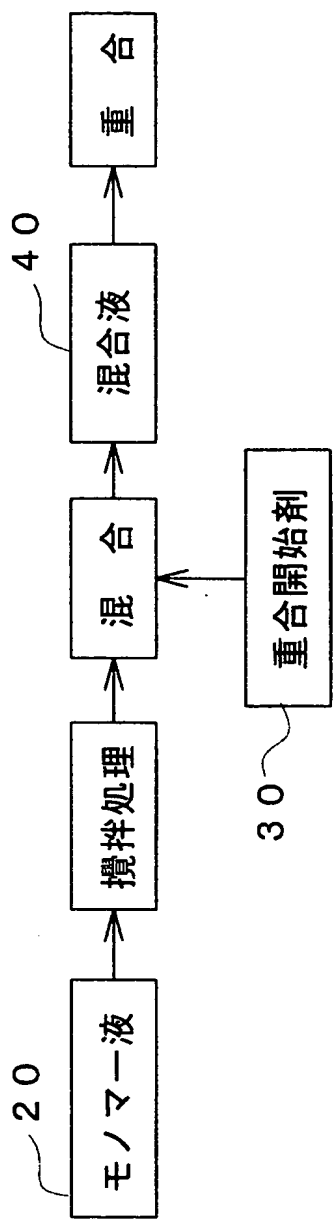
図面

【図 1】

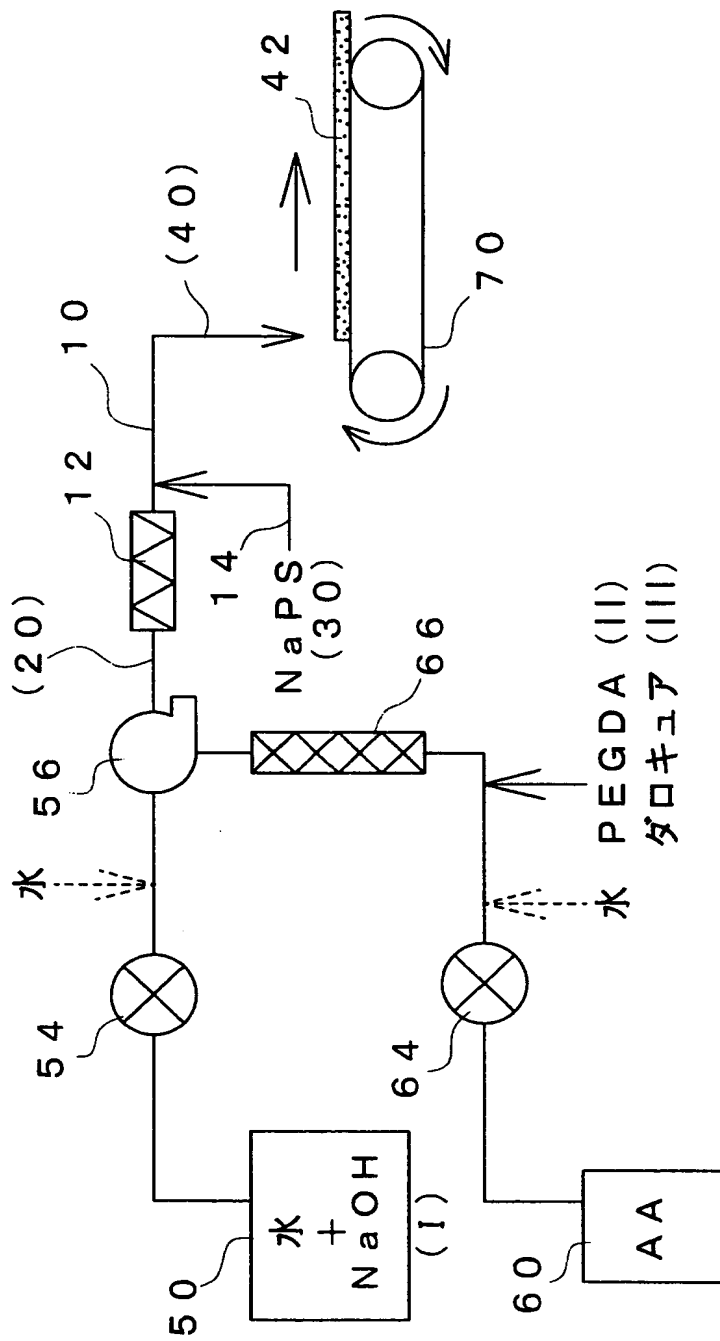




【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 モノマー液と重合開始剤とを連続的に混合し重合させて吸水性樹脂を製造する技術において、モノマー液と重合開始剤との混合を均一かつ迅速に行って、管内壁や装置内に重合物が付着してしまわないようにする。

【解決手段】 モノマー液 2 0 を供給配管 1 0 などに連続的に供給し供給配管 1 0 中において攪拌装置 1 2 などでモノマー液 2 0 を連続的に攪拌する工程(a)と、攪拌状態のモノマー液 2 0 の流れに重合開始剤 3 0 を合流させてモノマー液 2 0 と重合開始剤 3 0 との混合液 4 0 を得る工程(b)と、混合液 4 0 を供給管路 1 0 から重合装置に連続的に供給して重合反応を行わせる工程(c)とを含む。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 3 2 4 3 6 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 6 2 8 ]

1. 変更年月日

2 0 0 0 年 1 2 月 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

氏 名

株式会社日本触媒